

**Biodegradable polymer used in washing compsns. etc. - contg. unsatd. di-carboxylic acid, unsatd. mono:carboxylic acid and monomer hydrolysable or saponifiable to hydroxy cpd.**

**Patent Number : DE4300772**

*International patents classification : C08F-000/00 C08F-002/10 C08F-008/12 C08F-120/10 C08F-220/00 C08F-220/04 C08F-220/06 C08F-222/00 C08F-222/000 C08F-222/02 B01F-017/52 C02F-005/10 C08F-002/00 C08F-020/00 C08F-022/00 C08F-216/04 C08F-218/04 C08F-220/02 C08F-222/04 C08L-101/00 C11D-003/037 C11D-003/20 C11D-003/37 C11D-007/26 C14C-001/00 C14C-001/04 C14C-001/08 C14C-003/00 C14C-003/22 D06L-001/12 D06L-003/00 D06M-015/263 D06P-001/52*

**• Abstract :**

DE4300772 A Biodegradable polymer from (a) polymerised, monoethylenically unsatd. dicarboxylic acid and/or salts, (b) polymerised monoethylenically unsatd. monocarboxylic acid and/or salts, (c) polymerised monoethylenically unsatd. monomers which can be converted after hydrolysis or saponification to monomer units with at least 1 OH gp. attached to the C-C chain, and opt. (d) other polymerised radically copolymerisable monomers, are formed by radical polymerisation and hydrolysis or saponification in an aq. medium and have a biological breakdown rate of at least 60% (biological O<sub>2</sub> demand, BOD) after 28 days.

USE - The polymers are used as additives or co-builders in washing compsns., as additives to cleaning compsns., in pre-treatment of wool (esp. boiling, steeping and bleaching), as bleach stabilisers, as additives in sizing textiles, as aids in leather prodn., (esp. soaking and tanning, partic. in washing after tanning, esp. in deliming and in CO<sub>2</sub> deliming), as additives in tanning and pre- and post-tanning, as inhibitor of water hardness and prevention of deposits, and as dispersant (claimed). Application is also in prodn., dressing and/or dyeing of textiles and fibres. Polymers with higher mol.wt. can be used as thickeners, aids in paper prodn., aids in processing water and waste water, and as additives to borehole flushings. (Dwg.0/0)

EP-682676 B Biodegradable polymers suitable for the use in detergents and cleaning agents of (a) polymerised, monoethylenically unsaturated dicarboxylic acids and/or the salts thereof, (b) polymerised, monoethylenically unsaturated monocarboxylic acids and/or the salts thereof, (c) polymerised, monoethylenically unsaturated monomers which, after hydrolysis or saponification, have one or several hydroxyl groups covalently bonded to the C-C chain, and optionally (d) further polymerised, radically copolymerisable monomers, obtainable by an at least partial neutralisation of the acid monomers (a), (b) and optionally (d), radical polymerisation of the monomers (a) to (d), and hydrolysis or saponification of the polymerised monomer units (c) to form hydroxyl groups covalently bonded to the C-C chain of the polymer in aqueous medium, the polymers exhibiting a biological degradation rate of at least 60% (BOD) after 28 days. (Dwg.0/0)

**• Publication data :**

Patent Family : DE4300772 A1 19940721 DW1994-29 C08F-220/04 12p \* AP: 1993DE-4300772 19930114  
WO9415978 A1 19940721 DW1994-30 C08F-222/00 Ger 43p  
AP: 1994WO-EP00006 19940104 DSNW: AU BG BR BY CA CZ FI HU JP KP KR LK MN NO NZ PL RO RU SK UA US VN  
DSRW: AT BE CH DE DK ES FR GB GR IE IT LU MC NL OA PT SE  
AU9458592 A 19940815 DW1994-42 C08F-222/00 FD: Based on WO9415978 AP: 1994AU-0058592 19940104  
ZA9400022 A 19941026 DW1994-44 C08F-000/00 51p AP: 1994ZA-0000022 19940104  
FI9503426 A 19950713 DW1995-40 C08F-000/00 AP: 1994WO-EP00006 19940104; 1995FI-0003426 19950713  
NO9502791 A 19950713 DW1995-41 C08F-222/00 AP: 1994WO-EP00006 19940104; 1995NO-0002791 19950713  
EP-682676 A1 19951122 DW1995-51 C08F-222/00 Ger FD: Based on WO9415978 AP: 1994EP-0904620 19940104; 1994WO-EP00006 19940104 DSR: AT BE CH DE DK ES FR GB GR IE IT LI LU MC NL PT SE  
SK9500881 A3 19951108 DW1996-05 C08F-220/04 AP: 1994WO-EP00006 19940104; 1995SK-0000881 19940104  
CZ9501803 A3 19951213 DW1996-06 C08F-222/02 AP: 1995CZ-0001803 19940104  
BR9405810 A 19951219 DW1996-08 C08F-222/00 FD: Based on WO9415978 AP: 1994BR-0005810 19940104; 1994WO-EP00006 19940104  
ES2082734 T1 19960401 DW1996-21 C08F-222/00 FD: Based on EP-682676 AP: 1994EP-0904620 19940104  
NZ-259698 A 19961029 DW1996-48 C08F-008/12 FD: Based on WO9415978 AP: 1994NZ-0259698 19940104; 1994WO-EP00006 19940104  
HUT073871 T 19961028 DW1997-02 C08F-222/00 FD: Based on WO9415978 AP: 1994WO-EP00006 19940104; 1995HU-0001938 19940104  
JP08507797 W 19960820 DW1997-02 C08F-220/06 56p FD: Based on WO9415978 AP: 1994JP-0515663 19940104; 1994WO-EP00006 19940104  
CN1090883 A 19940817 DW1997-14 C08F-120/10 AP: 1994CN-0100608 19940114  
DE4300772 C2 19970327 DW1997-17 C08F-220/04 12p AP: 1993DE-4300772 19930114  
EP-682676 B1 19970416 DW1997-20 C08F-222/00 Ger 23p FD: Based on WO9415978 AP: 1994EP-0904620 19940104; 1994WO-EP00006 19940104 DSR: AT BE CH DE DK ES FR GB GR IE IT LI LU MC NL PT SE

**• Patentee & Inventor(s) :**

Patent assignee : (CHFS ) CHEM FAB STOCKHAUSEN GMBH  
(CHFS ) STOCKHAUSEN GMBH & CO KG  
Inventor(s) : KLIMMEK H; KRAUSE F; STOCKHAUSEN D;  
KIMMEK H

100

101

102

103

104

105

106

107

108

109

110

111

112

113

114

115

116

117

118

119

120

121

122

123

124

125

126

127

128

129

130

131

132

133

134

135

136

137

138

139

140

141

142

143

144

145

146

147

148

149

150

151

152

153

154

155

156

157

158

159

160

161

162

163

164

165

166

167

168

169

170

171

172

173

174

175

176

177

178

179

180

181

182

183

184

185

186

187

188

189

190

191

192

193

194

195

196

197

198

199

200

201

202

203

204

205

206

207

208

209

210

211

212

213

214

215

216

217

218

219

220

221

222

223

224

225

226

227

228

229

230

231

232

233

234

235

236

237

238

239

240

241

242

243

244

245

246

247

248

249

250

251

252

253

254

255

256

257

258

259

260

261

262

263

264

265

266

267

268

269

270

271

272

273

274

275

276

277

278

279

280

281

282

283

284

285

286

287

288

289

290

291

292

293

294

295

296

297

298

299

300

301

302

303

304

305

306

307

308

309

310

311

312

313

314

315

316

317

318

319

320

321

322

323

324

325

326

327

328

329

330

331

332

333

334

335

336

337

338

339

340

341

342

343

344

345

346

347

348

349

350

351

352

353

354

355

356

357

358

359

360

361

362

363

364

365

366

367

368

369

370

371

372

373

374

375

376

377

378

379

380

381

382

383

384

385

386

387

388

389

390

391

392

393

394

395

396

397

398

399

400

401

402

403

404

405

406

407

408

409

410

411

412

413

414

415

416

417

418

419

420

421

422

423

424

425

426

427

428

429

430

431

432

433

434

435

436

437

438

439

440

441

442

443

444

445

446

447

448

449

450

451

452

453

454

455

456

457

458

459

460

461

462

463

464

465

466

467

468

469

470

471

472

473

474

475

476

477

478

479

480

481

482

483

484

485

486

487

488

489

490

491

492

493

494

495

496

497

498

499

500

501

502

503

504

505

506

507

508

509

510

511

512

513

514

515

516

517

518

519

520

521

522

523

524

525

526

527

528

529

530

531

532

533

534

535

536

537

538

539

540

541

542

543

544

545

546

547

548

549

550

551

552

553

554

555

556

557

558

559

560

561

562

563

564

565

566

567

568

569

570

571

572

573

574

575

576

577

578

579

580

581

582

583

584

585

586

587

588

589

590

591

592

593

594

595

596

597

598

599

600

601

602

603

604

605

606

607

608

609

610

611

612

613

614

615

616

617

618

619

620

621

622

623

624

625

626

627

628

629

630

631

632

633

634

635

636

637

638

639

640

641

642

643

644

645

646

647

648

649

650

651

652

653

654

655

656

657

658

659

660

661

662

663

664

665

666

667

668

669

670

671

672

673

674

675

676

677

678

679

680

681

682

683

684

685

686

687

688

689

690

691

692

693

694

695

696

697

698

699

700

701

702

703

704

705

706

707

708

709

710

711

712

713

714

715

716

717

718

719

720

721

722

723

724

725

726

727

728

729

730

731

732

733

734

735

736

737

738

739

740

741

742

743

744

745

746

747

748

749

750

751

752

753

754

755

756

757

758

759

760

761

762

763

764

765

766

767

768

769

770

771

772

773

774

775

776

777

778

779

780

781

782

783

784

785

786

787

788

789

790

791

792

793

794

795

796

797

798

799

800

801

802

803

804

805

806

807

808

809

810

811

812

813

814

815

816

817

818

819

820

821

822

823

824

825

826

827

828

829

830

831

832

833

834

835

836

837

838

839

840

841

842

843

844

845

846

847

848

849

850

851

852

853

854

855

856

857

858

859

860

861

862

863

864

865

866

867

868

869

870

871

872

873

874

875

876

877

878

879

880

881

882

883

884

885

886

887

888

889

890

891

892

893

894

895

896

897

898

899

900

901

902

903

904

905

906

907

908

909

910

911

912

913

914

915

916

917

918

919

920

921

922

923

924

925

926

927

928

929

930

931

932

933

934

935

936

937

938

939

940

941

942

943

944

945

946

947

948

949

950

951

952

953

954

955

956

957

958

959

960

961

962

963

964

965

966

967

968

969

970

971

972

973

974

975

976

977

978

979

980

981

982

983

984

985

986

987

988

989

990

991

992

993

994

995

996

997

998

999

1000

AU-677280 B 19970417 DW1997-23 C08F-222/02 FD: Previous  
Publ. AU9458592; Based on WO9415978 AP: 1994AU-0058592  
19940104  
DE59402444 G 19970522 DW1997-26 C08F-222/00 FD: Based  
on EP-682676; Based on WO9415978 AP: 1994DE-5002444  
19940104; 1994EP-0904620 19940104; 1994WO-EP00006  
19940104  
ES2082734 T3 19970916 DW1997-44 C08F-222/00 FD: Based  
on EP-682676 AP: 1994EP-0904620 19940104  
RO-112877 B1 19980130 DW1998-32 C08F-222/00 FD: Based  
on WO9415978 AP: 1994WO-EP00006 19940104; 1995RO-  
0001297 19940104

**US5830956** A 19981103 DW1998-51 C08F-220/04 FD:

Based on WO9415978 AP: 1994WO-EP00006 19940104; 1995US-  
0535287 19950823  
MX-187016 B 19971113 DW1999-34 C08F-222/000 AP:  
1994MX-0000314 19940106  
IL-108088 A 19991028 DW2000-04 C08F-002/10 AP: 1993IL-  
0108088 19931220  
RU2126019 C1 19990210 DW2000-21 C08F-220/00 AP:  
1995RU-0115512 19940104  
NO-308475 B1 20000918 DW2000-54 C08F-222/00 FD:  
Previous Publ. NO9502791 AP: 1994WO-EP00006 19940104;  
1995NO-0002791 19950713  
SK-281057 B6 20001107 DW2001-02 C08F-222/00 FD: Previous  
Publ. SK9500881 AP: 1994WO-EP00006 19940104; 1995SK-  
0000881 19940104  
Priority n° : 1993DE-4300772 19930114  
Covered countries : 44  
Publications count : 27  
Cited patents : DE2659422; EP-103254; EP-377448; EP-398724;  
EP-497611; US3887480

• **Accession codes :**

Accession N° : 1994-235530 [29]  
Sec. Acc. n° CPI : C1994-107187

• **Derwent codes :**

Manual code : CPI: A04-F04A A04-F05  
A09-A07 A10-B01 A10-E09 D04-A03 D04-  
B D07-B D11-A01A D11-B01 D11-B03  
D11-D01 D11-D06 F01-B01 F01-H06A  
F03-B01 F03-F33 F03-J03 F05-A04 H01-  
D06  
Derwent Classes : A14 A87 A97 D15 D18  
D25 F06 F09 H01

• **Update codes :**

Basic update code : 1994-29  
Equiv. update code : 1994-30; 1994-42;  
1994-44; 1995-40; 1995-41; 1995-51; 1996-  
05; 1996-06; 1996-08; 1996-21; 1997-26;  
1997-44; 1998-32; 1998-51; 1999-34; 2000-  
04; 2000-21; 2000-54; 2001-02

**Others :**

API Access. Nbr

API 9960435



19 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

12 Offenlegungsschrift  
10 DE 43 00 772 A 1

21 Aktenzeichen: P 43 00 772.4  
22 Anmeldetag: 14. 1. 93  
43 Offenlegungstag: 21. 7. 94

51 Int. Cl. 5:  
C 08 F 220/04  
C 08 F 222/02  
C 08 F 216/04  
C 08 F 2/10  
C 08 F 8/12  
C 11 D 3/20  
B 01 F 17/52  
D 06 P 1/52  
D 06 M 15/263  
C 14 C 1/00  
C 14 C 3/22  
C 02 F 5/10

DE 43 00 772 A 1

// (C08F 220/04,222:02,218:04,216:04)C14C 1/08,1/02

- 71 Anmelder:  
Chemische Fabrik Stockhausen GmbH, 47805  
Krefeld, DE
- 74 Vertreter:  
Klöpsch, G., Dipl.-Ing. Dr.-Ing., Pat.-Anw., 50667 Köln
- 72 Erfinder:  
Stockhausen, Dolf, Dr., 4150 Krefeld, DE; Krause,  
Frank, Dr., 4190 Kleve, DE; Klimmek, Helmut, Dr.,  
4150 Krefeld, DE
- 56 Entgegenhaltungen:  
DE 38 18 426 A1  
DE 37 16 543 A1  
DE 37 13 347 A1

DE 32 33 778 A1  
DE 32 33 776 A1  
DE-OS 24 05 192  
EP 4 30 574 A2  
EP 4 04 377 A1  
EP 3 98 724 A  
EP 2 89 788 A2  
EP 2 89 787 A2  
EP 4 97 611  
EP 4 25 068

Derwent Abstracts: Ref.-Nr. 83-34884k/15 zu  
DE 31 47 489;  
Enviroline Abstracts: Ref.-Nr. 86-081464 zu  
JP 61-81464;  
Ref.-Nr. 84-051967 zu JP 59-51967;  
Chemical Abstracts: Vol.110(18) Ref. 155044f zu  
DE 37 12 326 A1;  
Vol.110(12) Ref. 96015x zu DE 37 13 347 A1;  
GOULD;  
J. Michael;  
et.al.: ACS Agricultural & Synthetic Polymers:  
Biodegradability & Utiliza- tion SYM, TX, Apr.9-14,  
89, Zit. als Enviroline Abstr. Nr. 91-06300;

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

54 Biologisch abbaubare Copolymere und Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung

- 57 Die Erfindung betrifft biologisch abbaubare Polymere,  
aufgebaut aus
- monoethylenisch ungesättigten Dicarbonsäuren und/oder  
deren Salzen
  - monoethylenisch ungesättigten Monocarbonsäuren und/  
oder deren Salzen
  - einfach ungesättigten Monomeren, die nach Hydrolyse zu  
Monomeren mit einer kovalent an die C-C-Kette gebundenen  
Hydroxylgruppe umgewandelt werden können und gegebe-  
nenfalls
  - weiteren radikalisch copolymerisierbaren Monomeren,  
wobei die Summe der Monomeren von a) bis d) 100 Gew.-%  
beträgt.
- Die Erfindung betrifft ferner ein Verfahren zur Herstellung  
dieser Polymeren durch radikalische Polymerisation und  
Hydrolyse in wäßrigem Medium sowie die Verwendung  
dieser Polymerisate als Zusatz bzw. Cobuilder in Wasch- und  
Reinigungsmitteln, bei der Vorbehandlung von Baumwolle,  
als Bleichstabilisatoren, als Hilfsmittel beim Textildruck und  
bei der Lederherstellung sowie zur Inhibierung der Wasser-  
härte und als Dispergiemittel.

DE 43 00 772 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 05. 94 408 029/50

16/47

Gegenstand der Erfindung sind wasserlösliche, biologisch abbaubare Copolymere auf Basis ungesättigter Mono- und Dicarbonsäuren und Vinylester bzw. -ether sowie ein Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung in Wasch- und Reinigungsmitteln, bei der Inhibierung von Wasserhärte, als Dispergiermittel sowie bei der Herstellung von Leder und bei der Herstellung, Veredlung und/oder Färbung von Textilfasern und Textilien.

Aufgrund einer in den letzten Jahren immer stärker in den Vordergrund tretenden ökologischen Betrachtungsweise war ein großer Teil der Bemühungen zur Entwicklung neuer Polymere auf deren biologische Abbaubarkeit gerichtet. In ganz besonderem Maße standen dabei die Produkte im Vordergrund, deren Anwendung und Entsorgung in wässrigen Systemen erfolgte. In einigen Bereichen, wie etwa der Papierindustrie, erlebten daher abbaubare Polymere wie z. B. Stärken eine Renaissance als Bindemittel, in anderen Bereichen wurden Pflropfpolymere aus nachwachsenden Rohstoffen, wie Stärke oder Zucker, und synthetischen Monomeren entwickelt. Für viele Anwendungen sind die technischen Anforderungen aber relativ hoch und können von den Produkten auf Basis nachwachsender Rohstoffe nicht in der Weise erfüllt werden, wie es mit den bisher verwendeten rein synthetischen Polymeren der Fall war. Beispielhaft sind die Polycarboxylate in Misch-Schlichtungen für Textilfasern zu nennen, bei denen als Kompromiß zwischen Abbaubarkeit und Schlichteeigenschaft oft eine Mischung aus Stärke und Polycarboxylat eingesetzt wird.

Ein anderes wichtiges Einsatzgebiet wasserlöslicher Polymere sind die Wasch- und Reinigungsmittel.

In den letzten Jahren war dort die Entwicklung durch den Ersatz der Polyphosphatbestandteile geprägt, die, wie bekannt, zu einer Überdüngung der Gewässer und den unter dem Stichwort Eutrophierung bekannten Problemen führen.

Polyphosphate besitzen neben der Primärwaschwirkung auch ein günstiges Sekundärwaschverhalten, in dem sie die Erdalkalimetall-Ionen aus dem Waschwasser, den Textilien und dem Schmutz entfernen, die Ausfällungen unlöslicher Erdalkalimetallsalze auf den Textilien verhindern und den Schmutz in der Waschlauge dispergiert halten. Dadurch werden auch nach mehreren Waschgängen Inkrustationen und Vergrauungen unterdrückt. Als Ersatzstoffe für Polyphosphate sind derzeit im Markt stark Polycarboxylate, wie Polyacrylsäuren und Acrylsäure/Maleinsäurecopolymere wegen ihrer guten Bindefähigkeit für Erdalkali-Ionen und wegen ihres hervorragenden Dispergier- und Schmutztragevermögens vertreten. Die letztgenannte Eigenschaft wird besonders gut durch die Verwendung von Acrylsäure/Maleinsäurecopolymeren erreicht. [Richter, Winkler in Tenside Surfactants Detergents 24 (1987) 4]. Dem Problem der Eutrophierung konnte durch den Einsatz der Polycarboxylate begegnet werden. Diese synthetischen Polymeren sind aber im wesentlichen als inert gegenüber Abbauvorgängen anzusehen. Wegen der bereits bestehenden und noch zu erwartenden mengenmäßigen Verbreitung dieser Polymere stellt sich daher die Frage nach deren Verbleib im Ökosystem. Untersuchungen hierzu haben gezeigt, daß ca. 90% der Polycarboxylate am Klärschlamm adsorbiert und darüber entsorgt werden, d. h. durch Deponierung, landwirtschaftliche Nutzung oder Verbrennung. Ein biologischer Abbau findet nur in sehr begrenztem Maße statt, wobei die referierten Abbauraten zwischen 1 und 10% liegen. Die Angaben hierzu sind den Veröffentlichungen von J. Lester et. al. "The partitioning of polycarboxylic acids in activated sludge", Chemosphere, Vol. 21, Nos. 4—5, pp 443—450 (1990). H. Schumann "Elimination von <sup>14</sup>C-markierten Polyelektrolyten in biologischen Abwasserreinigungsprozessen, Wasser Abwasser (1991) S. 376—383, P. Berth "Möglichkeiten und Grenzen des Ersatzes von Phosphaten in Waschmitteln", Angewandte Chemie (1975) S. 115—142 zu entnehmen.

Vom ökologischen Gesichtspunkten her ist die Einbringung großer Mengen nicht abbaubarer Verbindungen in die Umwelt daher bedenklich. Als Lösung dieses Problems bietet sich die Verwendung biologisch abbaubarer d. h. zu Kohlendioxid und Wasser demineralisierbarer Polymere an.

Aus der US-Patentschrift 4 144 226 ist die Herstellung eines biologisch abbaubaren Polycarboxylat-Polymeren auf Basis von Glyoxylsäureestern bekannt. Zur Erlangung technisch interessanter Molekulargewichte sind nach dem dort angegebenen Polymerisationsverfahren in wasserfreien organischen Lösemitteln Temperaturen von 0°C oder tiefer erforderlich, wobei Polymerausbeuten von nur 75% erreicht werden, denen sich weitere mindernde Isolierungs- und Reinigungsschritte anschließen. Wegen seiner Instabilität im sauren bzw. alkalischen pH-Bereich, müssen die Endgruppen des Polymeren zusätzlich chemisch blockiert werden. Trotzdem kann beim Freisetzen der Carboxylgruppen aus der Form des Esters durch Verseifung eine Molekulargewichtserniedrigung durch Kettenspaltung und damit ein Verlust an Wirksamkeit auftreten. Aufgrund der Verwendung extrem teurer und großtechnisch nicht verfügbarer Monomere, sehr aufwendiger Polymerisations- und Aufarbeitungsprozesse sowie der geschilderten Instabilität eignen sich diese Polymeren nicht für den Einsatz großer Mengen bei den eingangs genannten Anwendungen.

In der Patentschrift GB 1 385 131 wird im Rahmen einer Waschmittelzusammensetzung der Einsatz eines biologisch abbaubaren Polymeren aus Maleinsäure- und Vinylalkohol-Einheiten beschrieben.

Das Herstellungsverfahren beinhaltet eine Fällungspolymerisation in Benzol, die Abtrennung und Trocknung des Polymeren sowie dessen Hydrolyse und Verseifung in wässrig alkalischem Medium. Sieht man auch hier von der recht umständlichen und teuren Herstellung dieser Polymeren einmal ab, so zeigen sich noch weitere Nachteile bei der Abbaubarkeit und beim Eigenschaftsprofil. Nach den Angaben zur Abbaubarkeit geht ein drastischer Rückgang des Abbaus mit dem Molekulargewicht einher. Eine Steigerung des Molekulargewichts von 4200 nach 18000 bedeutet bereits einen Rückgang des Abbaus um 63%. Bezüglich des Eigenschaftsprofils muß erwähnt werden, daß die Maleinsäure/Vinylalkohol Polymeren erst ab einem Gehalt von 35% in Waschmittelformulierungen bessere Ergebnisse bei der Vergrauungsinhibierung zeigen als Natriumtripolyphosphat. Gegenüber dem Stand der Technik sind die unwirtschaftlich hohen Konzentrationen an Polymer im Waschmittel nachteilig, wobei derzeit gängige Waschmittel-Formulierungen etwa 5% Polymer enthalten (DE 40 08 696).

Der Patentschrift GB 1 284 815 ist ebenfalls die Verwendung von Maleinsäure-Vinylalkohol-Copolymeren in Wasch- und Reinigungsmitteln als Phosphat-Ersatzstoffe zu entnehmen. Auch hier werden Einsatzmengen von 10–80 Gew.% und vorzugsweise 15–60 Gew.%, bezogen auf das Wasch- bzw. Reinigungsmittel, empfohlen, was ebenfalls eine Anwendung unwirtschaftlich hoher Konzentrationen bedeutet und was darüber hinaus auf eine ungenügende Wirksamkeit bei kleineren Einsatzkonzentrationen hinweist.

Die EP 0 497 611 A1 beschreibt die Herstellung und Verwendung von verbesserten und teilweise biologisch abbaubaren Polymeren auf Basis Maleinsäure, Acrylsäure und Vinylacetat, die in einem organischen Lösemittel polymerisiert und anschließend wäbrig hydrolysiert werden. Weiterhin wird die Möglichkeit einer Modifizierung der Polymeren durch nachträgliche Verseifung, gegebenenfalls gefolgt von einer Oxidationsreaktion beschrieben. Die Verfahrensvariante der Polymerisation in einem organischen Lösemittel wird als notwendig gegenüber der wäßrigen Fahrweise dargestellt, da auf diese Weise einerseits jedes gewünschte Monomerverhältnis im Polymer realisierbar wird und andererseits unerwünschte Hydrolysereaktionen der Monomeren nicht auftreten können. Die Abbaubarkeit der Terpolymeren nach der EP 0 497 611 A1 wurde in einem Closed Bottle-Test geprüft und innerhalb einer Skala von 0–100% (BOD) (Biological Oxygen Demand) nach einer Testdauer von 25 Tagen bewertet. In dieser Testreihe sind eine reine Polyacrylsäure mit 1,8% und ein Copolymer aus Maleinsäure und Vinylacetat mit 8% Abbaubarkeit angegeben. Die im organischen Lösemittel hergestellten Produkte wurden in der hydrolysierten und verseiften Form und mit unterschiedlichen Molverhältnissen der eingesetzten Monomeren untersucht, wobei sich ein biologischer Abbau von 13,6–28,9% einstellte.

Derartige Abbaugrade sind jedoch weiterhin völlig unzureichend. Damit bieten die nach dem Verfahren der EP 0 497 611 A1 in organischen Lösemitteln erhaltenen Polymerisate keine Lösung im Sinne von verwendbaren Produkten mit guter bzw. leichter Abbaubarkeit. Der erforderliche Abbaugrad im Close Bottle-Test soll nach P. Schöberl "Methoden zur Bestimmung der biologischen Abbaubarkeit von Tensiden" in Seifen-Öle-Fette-Wachse 117 (1991) S. 740–744.  $\geq 60\%$  betragen, um ein Produkt als abbaubar einzustufen. Als leicht abbaubar kann es bezeichnet werden, wenn innerhalb von 10 Tagen – nach Überschreiten eines Abbaugrads von 10% – ein Abbaugrad von  $\geq 60\%$  erreicht wird.

Der EP 0 398 724 A2 ist ein Verfahren zur Herstellung von Maleinsäure/Acrylsäure-Copolymeren in wäßriger Lösung zu entnehmen, bei der auch säurefreie Monomere verwendet werden können. Das Herstellungsverfahren beruht insbesondere auf der speziellen gleichzeitigen Dosierung aller Monomerkomponenten und sonstiger, für die Polymerisation erforderlicher Reagenzien. Obwohl die biologische Abbaubarkeit der Polymeren nicht besonders hervorgehoben wird, hat man solche Werte in 3 Versuchsbeispielen gemessen. Beispiel 1 erläutert die Herstellung eines Copolymeren aus Maleinsäure und Acrylsäure und gibt den biologischen Abbau nach 30 Tagen mit 3,3% (BOD) an. Beispiel 5 beschreibt ein Copolymer aus Maleinsäure, Acrylsäure und 10,6 Gew.% Vinylacetat mit einem biologischen Abbau von 9,6% (BOD) nach 30 Tagen. Beispiel 6 beschreibt ein Copolymer aus Maleinsäure, Acrylsäure und 10,6 Gew.% 2-Hydroxyäthylmethacrylat mit einem Abbaugrad von 7% nach 30 Tagen. Die Abbauraten sind demnach ebenfalls unzureichend. Alle erwähnten Beispiele beschreiben die Polymerisation in wäßriger Lösung mit der Dosierung der genannten Monomeren, Katalysatoren (Wasserstoffperoxid und Persulfat) und Natronlauge zur teilweisen Neutralisation der sauren Monomeren während der Polymerisation. Nach Abschluß der Polymerisationsreaktion wird mit 50%iger Natronlauge bei 70°C neutral gestellt.

Aus dem zuvor gesagten geht klar hervor, daß auch diese, nach dem Verfahren der Polymerisation in Wasser hergestellten Polymere keine Lösung für abbaubare Cobuilder darstellen.

Es bestand daher die Aufgabe Copolymere auf Basis Maleinsäure/Acrylsäure zur Verfügung zu stellen, die nach einem technisch einfachen Verfahren mit technisch leicht zugänglichen Monomeren in wäßrigem Medium hergestellt werden können, die ein für den Einsatz in Wasch- und Reinigungsmitteln erforderliches gutes Bindevermögen für Erdalkali-Ionen und ein gutes Dispergiervermögen zeigen und die gegenüber den Polymeren des Standes der Technik leicht bis gut abbaubar sind.

Die Aufgabe wurde überraschenderweise durch die Herstellung und Verwendung von Copolymeren gelöst, die durch radikalische Polymerisation von Monomermischungen aus

- a) 10–70 Gew.% monoethylenisch ungesättigten C<sub>4</sub>–8-Dicarbonsäuren bzw. deren Salzen
- b) 20–85 Gew.% monoethylenisch ungesättigten C<sub>3</sub>–10-Monocarbonsäuren bzw. deren Salze
- c) 1–50 Gew.% einfach ungesättigten Monomeren, die nach Verseifung Hydroxylgruppen an der Polymerkette freisetzen
- d) 0–10 Gew.% weiterer, radikalisch copolymerisierbarer Monomere, wobei die Summe der Monomeren nach a) bis d) 100 Gew.% beträgt.

in wäßriger Lösung und nachfolgender Verseifung der Monomerbestandteile nach c) erhältlich sind.

Als Monomere der Gruppe a) kommen monoethylenisch ungesättigte C<sub>4</sub>–C<sub>8</sub>-Dicarbonsäuren, deren Anhydride bzw. deren Alkali- und/oder Ammoniumsalze und/oder Aminsäuren in Frage. Geeignete Dicarbonsäuren sind beispielsweise Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure, Methylmalonsäure. Bevorzugt verwendet man Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Itaconsäure, Itaconsäureanhydrid sowie die entsprechenden Natrium-, Kalium- oder Ammoniumsalze von Malein- bzw. Itaconsäure. Die Monomeren der Gruppe a) sind zu 10–70 Gew.%; vorzugsweise zu 20–60 Gew.% und besonders bevorzugt zu 25–55 Gew.% in der Monomermischung vorhanden.

Als Monomere der Gruppe b) kommen monoethylenisch ungesättigte C<sub>3</sub>- bis C<sub>10</sub>-Carbonsäuren sowie deren Alkali- und/oder Ammoniumsalze und/oder Aminsäuren in Betracht. Zu diesen Monomeren gehören beispielsweise Acrylsäure, Methacrylsäure, Dimethylacrylsäure, Ethylacrylsäure, Vinylacrylsäure, Allylacrylsäure. Vorzugsweise verwendet man aus dieser Gruppe von Monomeren Acrylsäure, Methacrylsäure, deren Gemische sowie die Natrium-, Kalium- oder Ammoniumsalze oder deren Mischungen. Die Monomeren der Gruppe b) sind

zu 20—85 Gew%, vorzugsweise zu 25—60 Gew% und besonders bevorzugt zu 30—60 Gew% in der Monomermischung vorhanden.

Zu den Monomeren der Gruppe c) sind jene zu rechnen, die nach der Copolymerisation bei einer Spaltungsreaktion beispielsweise durch Hydrolyse oder Verseifung des Polymerisates eine oder mehrere Hydroxylgruppen, die direkt an der C-C-Polymerkette kovalent gebunden sind, freisetzen. Beispielhaft seien genannt: Vinylacetat, Vinylpropionat, Essigsäure-Methylvinylester, Methylvinylether, Vinylidencarbonat. Die Monomeren der Gruppe c) sind zu 1—50 Gew%, vorzugsweise 4—40 Gew% und besonders bevorzugt 8—30 Gew% in der Monomermischung vorhanden.

Als Monomere der Gruppe d), die zur Modifizierung der Copolymerisate eingesetzt werden können, eignen sich z. B. Sulfongruppen und Sulfatgruppen enthaltende Monomere, wie beispielsweise Meth(allylsulfonsäure), Vinylsulfonsäure, Styrolsulfonsäure, Acrylamidomethylpropansulfonsäure sowie Phosphorsäuregruppen enthaltende Monomere, wie beispielsweise Vinylphosphonsäure, Allylphosphorsäure und Acrylamidomethylpropylphosphonsäure und deren Salze sowie Hydroxyethyl(meth)acrylatsulfate, Allylkoholsulfate und -phosphate. Als Monomere der Gruppe d) eignen sich außerdem wegen der erforderlichen Löslichkeit in begrenzter Menge zu verwendende doppelt ethylenisch ungesättigte nicht konjugierte Verbindungen sowie Polyalkylenglykolester von (Meth)Acrylsäure und Polyalkylenglykolether mit (Meth)allylkohol, die gegebenenfalls endverschlossen sein können. Die Monomeren der Gruppe d) sind gegebenenfalls bis zu 10 Gew% in der Monomermischung vorhanden.

Die Herstellung der unverseiften Copolymerisate erfolgt in wässriger Lösung bei 40—180°C in Anwesenheit von Polymerisationsinitiatoren die unter den Polymerisationsbedingungen Radikale bilden, z. B. anorganische und organische Peroxide, Persulfate, Azoverbindungen und sogenannte Redoxkatalysatoren. Die reduzierende Komponente von Redoxkatalysatoren kann beispielsweise von Verbindungen wie Natriumsulfit, Natriumbisulfit, Natriumformaldehydsulfoxylat und Hydrazin gebildet werden. Oft ist es von Vorteil, eine Kombination aus Peroxid und/oder Persulfat, Reduktionsmittel und Schwermetall als Redoxkatalysator einzusetzen. Die Copolymerisation kann auch durch Einwirkung von ultravioletter Strahlung in Anwesenheit von Foto-Initiatoren durchgeführt werden. Falls eine Regelung des Molekulargewichts erforderlich ist, werden Polymerisationsregler eingesetzt. Geeignete Regler sind beispielsweise Mercaptoverbindungen, Alkylverbindungen, Aldehyde.

Die Polymerisation erfolgt in üblichen Polymerisationsgefäßen bei Polymerisationstemperaturen von 40—180°C, wobei gegebenenfalls beim Überschreiten von Siedetemperaturen der Reaktionsteilnehmer unter Druck gearbeitet wird. Ein bevorzugter Temperaturbereich für die Polymerisation liegt bei 60—120°C. Es wird in einer gegebenenfalls durch Einblasen von Stickstoff erzeugten Inertgasatmosphäre unter Ausschluß von Luftsauerstoff gearbeitet. Die Monomer-Komponenten werden entweder in wässriger Lösung insgesamt vorgelegt und durch Zugabe des Initiatorsystems auspolymerisiert, oder aber in einer bevorzugtem Ausführungsform über einen Zeitraum von 1—10 Stunden, vorzugsweise 2—8 Stunden in den Polymerisationsreaktor dosiert.

Eine Ausführungsform besteht in der Vorlage des Monomers a) und der Dosierung der Monomeren b) bis d), die sowohl in Mischung als auch getrennt zugegeben werden können. Eine bevorzugte Ausführungsform besteht in einer gemeinsamen Vorlage von Maleinsäure und einem Teil bzw. der ganzen Menge des Vinylacetats und der Dosierung der verbliebenen Monomeren. Diese Methode der Monomerzugabe hat den Vorteil, daß der im geschlossenen Polymerisationsbehälter während der Polymerisationsreaktion auftretende Druck, bedingt durch die sonst verstärkt zu beobachtende Decarboxylierung von Maleinsäureeinheiten in der Polymerkette wesentlich vermindert wird, d. h. daß die nach diesem Verfahren hergestellten Polymere mehr Carboxylgruppen enthalten als die, bei denen das Vinylacetat nicht vorgelegt wurde.

Das Initiatorsystem wird parallel zu den Monomeren dosiert und dessen Zugabe nach Beendigung der Monomerdosierung noch vorzugsweise eine Zeit lang fortgeführt, um den Monomerumsatz zu vervollständigen. Um Copolymerisate mit niedrigem Restgehalt an Maleinsäure zu erhalten und um eine vorzeitige Verseifung von Monomeren der Gruppe c) zu unterdrücken, werden die eingesetzten sauren Monomeren neutralisiert oder zumindest teilweise neutralisiert. Dies kann durch Neutralisation oder Teilneutralisation der vorgelegten Monomeren nach a) geschehen und auch durch völlige oder teilweise Neutralisation der zu dosierenden Monomeren nach b) bzw. d).

Nach Abschluß der Polymerisation werden, falls erforderlich, niedrig siedende Bestandteile wie z. B. Restmonomere bzw. deren Hydrolyseprodukte gegebenenfalls bei Unterdruck abdestilliert und die Monomeren nach c) verseift, um die Hydroxylgruppen freizusetzen. Die Verseifung findet im sauren oder basischen Milieu statt, wobei pH-Werte von kleiner 2 und größer 10 bevorzugt werden. Je nach Monomertyp verläuft die Verseifung bei 80—130°C in 0,5 bis 5 Stunden. Die bei der Verseifung gebildeten leicht flüchtigen Reaktionsprodukte können ebenfalls durch Destillation, gegebenenfalls bei Unterdruck abgetrennt werden. Der Verseifungsgrad, der verseifbaren Monomereinheiten beträgt 1—100%, vorzugsweise 30—100% und besonders bevorzugt 60—100%. Nach Abschluß der Verseifung wird das wässrige Polymerisat auf den für die Anwendung erforderlichen pH-Wert eingestellt. Hierzu werden die bekannten Mittel, wie Laugen und Basen, Mineralsäuren, Carbon-säuren und Polycarbon-säuren, eingesetzt.

Prinzipiell kann die Polymerisation auch in der Art einer Suspensionspolymerisation durchgeführt werden, wobei die wässrige Monomerphase unter Zuhilfenahme von Suspensionsstabilisatoren in einer organischen Phase, die z. B. aus Cyclohexan bestehen kann, dispergiert wird und in Form dieser Suspension auspolymerisiert und verseift wird. Danach kann das Wasser azeotrop aus der Suspension abdestilliert und die festen Polymerisatteilchen können problemlos von der organischen Phase abfiltriert und nach Trocknung ihrer Verwendung zugeführt werden.

Die oben beschriebenen Polymerisate fallen im Molekulargewichtsbereich von 500 bis 5 000 000 an, wobei die niedrigmolekularen Produkte mit Molekulargewichten unter 70 000 für die Anwendung als Cobuilder bereits voll geeignet sind.



Die höher molekularen Polymerisate sind für andere Verwendungszwecke geeignet, beispielsweise als Verdickungsmittel, als Hilfsmittel bei der Papierherstellung, als Hilfsmittel in der Wasser- und Abwasseraufbereitung oder als Bohrspülungsadditive.

Bei der Herstellung der Polymerisate hat sich überraschenderweise und im Gegensatz zu den Feststellungen in EP 497 611 A1 auf Seite 4, gezeigt, daß es vorteilhaft ist, eine weitgehende Hydrolyse des Maleinsäureanhydrids bzw. die Neutralisation der Maleinsäure vor der Polymerisation vorzunehmen. Die auf diese Weise erhaltenen Polymerisate zeigen überraschend vorteilhafte anwendungstechnische Eigenschaften in Wasch- und Reinigungsmitteln und sind biologisch abbaubar.

Die erfindungsgemäßen Polymerisate, hergestellt durch Lösungspolymerisation und Verseifung im wäßrigen System, zeigen eine gute bis leichte Abbaubarkeit und unterscheiden sich dadurch erheblich von den nach dem Verfahren der EP 0 497 611 A1 in organischen Lösemitteln hergestellten Polymeren mit nachgeschalteter Verseifung, deren Abbaubarkeiten bei weitem nicht ausreichend sind. Obwohl die Ursachen dafür nicht geklärt sind, könnte z. B. eine unterschiedliche Anordnung der Monomeren in der Polymerkette, bedingt durch die verschiedenen Polymerisationsverfahren, einen entscheidenden Einfluß auf das Abbauverhalten hervorrufen.

In den folgenden Beispielen werden die Herstellung und Eigenschaften der erfindungsgemäßen Polymerisate erläutert. Anwendungsorientierte Untersuchungen zeigen die Wirksamkeit der Polymerisate bei der Inhibierung von Wasserhärte, der  $\text{Ca}^{2+}$ - bzw.  $\text{CaCO}_3$ -Dispergierfähigkeit und im Waschversuch. Die erfindungsgemäßen Produkte zeigen darüber hinaus eine gute bzw. ausgezeichnete Wirksamkeit als Hilfsmittel bei der Lederherstellung, wenn sie u. a. in den Prozessen der Weiche, beim Äschern, in den Waschprozessen nach dem Äschern sowie bei der Entkalkung, insbesondere bei der  $\text{CO}_2$ -Entkalkung eingesetzt werden. Sie können weiterhin vorteilhaft bei der Ledergerbung, d. h. bei der Vorgerbung, Gerbung und beim Nachgerben eingesetzt werden. Darüber hinaus wird in den Beispielen die hervorragende biologische Abbaubarkeit der erfindungsgemäßen Polymerisate demonstriert.

Weiterhin sind die erfindungsgemäßen Produkte sehr geeignet zur Verwendung in Textilveredlungsprozessen, beispielsweise bei der Vorbehandlung von Baumwolle, als Zusatz bei der Rohwarenwäsche, beim Abkochen, beim Beuchen, als Stabilisator bei der Peroxidbleiche, bei Färbereiprozessen von Cellulose- und Synthesefasern, z. B.- zum Dispergieren von Oligomeren, beim Textildruck sowie in Nachreinigungsprozessen.

#### Herstellungsbeispiele

##### Beispiel 1

In einem 2-l-Polymerisationsgefäß aus Glas, das mit Heizbad, Rührer, Rückflußkühler und Dosiereinrichtungen für flüssige und gasförmige Stoffe versehen ist, werden 63,8 g Maleinsäureanhydrid in 260 g demineralisiertem Wasser und 93,6 g 50%iger Natronlauge bei 85°C gelöst und 3,5 mg Eisen(II)ammoniumsulfat zugefügt. Dann werden über einen Zeitraum von 4 bzw. 4,5 Stunden zwei Lösungen in das Polymerisationsgefäß dosiert. Lösung I (4 Stunden) besteht aus 31,4 g Acrylsäure, 42,1 g Vinylacetat und 100 g demineralisiertem Wasser und Lösung II (4,5 Stunden) aus 18,7 g 35%igem Wasserstoffperoxid und 54 g Wasser. Nach dem Ende der Dosierung von Lösung II ist die Innentemperatur auf 92°C angestiegen, es wird noch 1 Stunde bei dieser Temperatur nachgerührt und mit einem Wasserabscheider werden 11 g wäßrige Phase und 5 g Vinylacetat abgezogen. Die Polymerisatlösung wird auf 40°C abgekühlt und mit Natronlauge auf pH 10 eingestellt und 60 Minuten am Rückfluß verseift, danach abgekühlt und mit Salzsäure auf pH 7,0 eingestellt. Die Trockensubstanz beträgt 30%, das Polymerisat hat ein Molekulargewicht von  $M_w = 22.175$ . Im IR-Spektrum sind keine Esterbanden mehr nachweisbar.

##### Beispiel 2

In einem Polymerisationsansatz entsprechend der Versuchsdurchführung des Beispiels 1 werden die folgenden Substanzmengen vorgelegt bzw. dosiert:

Vorlage: 69,15 g Maleinsäureanhydrid, 101,61 g 50%ige Natronlauge, 270 g demineralisiertes Wasser, 3,5 mg Eisen(II)ammoniumsulfat

Lösung I: 70,16 g Acrylsäure, 60,2 g Vinylacetat, 50 g Wasser

Lösung II: 18,7 g 35%iges Wasserstoffperoxid, 100 g demineralisiertes Wasser.

Nach dem Ende der Dosierung von Lösung II liegt die Produkttemperatur bei 86°C. Es wird 1 Stunde bei dieser Temperatur nachgerührt und mit einem Wasserabscheider werden 10 g wäßrige Phase und 3 g Vinylacetat abdestilliert. Die weitere Aufarbeitung des Polymerisates erfolgt wie in Beispiel 1 beschrieben. Das Endprodukt hat eine Trockensubstanz von 31,6%, das Molekulargewicht liegt bei  $M_w = 14.077$ , im IR-Spektrum sind keine Estergruppierungen mehr nachweisbar.

##### Beispiel 3

In einem Polymerisationsansatz entsprechend der Versuchsdurchführung des Beispiels 1 werden die folgenden Substanzmengen vorgelegt bzw. dosiert:

Vorlage: 114,8 g Maleinsäureanhydrid, 313,2 g demineralisiertes Wasser, 168,5 g 50%ige Natronlauge, 6,3 mg Eisen(II)ammoniumsulfat

Lösung I: 146,5 g Acrylsäure, 45 g demineralisiertes Wasser, 65,1 g 50%ige Natronlauge, 35,4 g Vinylacetat

Lösung II: 33,7 g 35%ige Wasserstoffperoxid, 2 g Natriumperoxodisulfat, 300 g demineralisiertes Wasser.

Nach dem Ende der Dosierung von Lösung II liegt die Produkttemperatur bei 92°C. Es wird 1 Stunde bei

dieser Temperatur nachgerührt und mit einem Wasserabscheider werden 21,5 g wäßrige Phase abdestilliert. Die weitere Aufarbeitung des Polymerisates erfolgt wie im Beispiel 1 beschrieben. Das Endprodukt hat einen Trockensubstanzgehalt von 33,1% und ein Molekulargewicht von  $M_w = 18.343$ .

#### 5 Beispiel 4

Hier wird der Polymerisationsansatz von Beispiel 1 mit folgenden Änderungen wiederholt:

Lösung II: 119 g demineralisiertes Wasser, 13,17 g Natriumperoxodisulfat

Lösung III: 123 g demineralisiertes Wasser, 2,5 g Natriumdisulfat.

10 Während der Dosierung der Lösungen I—III beträgt die Produkttemperatur 65°C, danach wird 1 Stunde bei 90°C nachgerührt. Bei der Destillation scheidet sich nur eine wäßrige Phase ab, Vinylacetat ist nicht vorhanden. Die weitere Aufarbeitung des Produktes erfolgt gemäß Beispiel 1.

Das Endprodukt hat einen Trockensubstanzgehalt von 31% und eine Viskosität von 180 mPa·s.

#### 15 Beispiel 5

In einem Polymerisationsansatz entsprechend der Versuchsdurchführung des Beispiels 1 werden die folgenden Substanzen vorgelegt bzw. dosiert:

Vorlage: 63,8 g Maleinsäureanhydrid, 174 g demineralisiertes Wasser, 93,6 g 50%ige Natronlauge, 3,5 mg

20 Eisen(II)ammoniumsulfat

Lösung I: 81,4 g Acrylsäure, 42,1 g Vinylacetat, 100 g demineralisiertes Wasser

Lösung II: 18,7 g 35%iges Wasserstoffperoxid, 144 g demineralisiertes Wasser.

25 Nach dem Ende der Dosierung von Lösung II beträgt die Reaktorinnentemperatur 90°C. Bei dieser Temperatur wird 1 Stunde nachgerührt und mit einem Wasserabscheider werden 14 g Wasser und 5 g Vinylacetat abdestilliert. Die weitere Aufarbeitung des Polymerisates erfolgt wie im Beispiel 1 beschrieben. Das Endprodukt hat einen Trockensubstanzgehalt von 31% und ein Molekulargewicht von  $M_w = 30.200$ .

#### Beispiel 6

30 In einem gerührten Edelstahldruckreaktor werden 144,8 g Maleinsäureanhydrid in 308,0 g demineralisiertem Wasser und 212,6 g 50%iger Natronlauge bei 85°C gelöst und mit 6,3 mg Eisen(II)ammoniumsulfat versetzt. Der Reaktor wird mit Stickstoff gespült, verschlossen und auf 90°C erhitzt. Dann werden zwei Lösungen (I und II) über 4 bzw. 4,5 Stunden in den Reaktor dosiert und nach Ende der Dosierung noch 1 Stunde bei 90°C nachgerührt. Lösung I enthält 124 g Acrylsäure, 37 g demineralisiertes Wasser, 55,1 g 50%ige Natronlauge und

35 75 g Vinylacetat. Lösung II enthält 33,7 g 35%iges Wasserstoffperoxid, 2 g Natriumperoxodisulfat und 205,8 g demineralisiertes Wasser. Am Ende der Dosierung von Lösung II beträgt der Reaktorinnendruck 3,8 bar. Nach dem Abkühlen werden aus dem Reaktionsansatz 32,5 g Wasser über einen Wasserabscheider abdestilliert, Vinylacetat ist nicht mehr vorhanden. Zur Verseifung wird das Produkt mit Natronlauge auf pH 10,5 eingestellt und 1 Stunde am Rückfluß gekocht und anschließend mit Salzsäure neutralisiert.

40 Der Trockensubstanzgehalt des Polymerisates beträgt 35,9%.

#### Beispiel 7

Hier wird das Beispiel 6 mit folgenden Änderungen wiederholt:

45 In der Vorlage wird das Eisensalz weggelassen und es erfolgt keine Stickstoffspülung des Reaktors. Die Lösung II wird wie folgt verändert = 25 g Natriumpersulfat in 205,8 g demineralisiertem Wasser. Am Ende der Dosierung von Lösung II hat sich ein Druck von 3,5 bar im Reaktor aufgebaut. Die weitere Aufarbeitung des Produktes verläuft analog zu dem Beispiel 6. In der Destillationsstufe fallen 5 g Vinylacetat an.

Das Polymerisat hat eine Trockensubstanz vom 37,6%.

50

#### Beispiel 8

Hier wird entsprechend Beispiel 6 in einem Druckreaktor bei 90°C polymerisiert, eine Stickstoffspülung unterbleibt und die eingesetzten Mengen sind wie folgt

55 Vorlage: 176,4 g Maleinsäureanhydrid, 372,1 g demineralisiertes Wasser, 259,2 g 50%ige Natronlauge

Lösung I: 100,8 g Acrylsäure, 48,6 g Vinylacetat, 45 g 50%ige Natronlauge, 30 g demineralisiertes Wasser

Lösung II: 33,7 g 35%iges Wasserstoffperoxid, 171,0 g demineralisiertes Wasser.

Nach dem Ende der Dosierung von Lösung II hat sich ein Druck von 3,2 bar aufgebaut. Die weitere Aufarbeitung des Produktes verläuft analog zu dem Beispiel 6.

60 Das Polymerisat hat eine Trockensubstanz von 34,5% und ein Molekulargewicht von  $M_w = 11.100$ .

#### Beispiel 9

65 Hier wird entsprechend Beispiel 6 in einem Druckreaktor bei 90°C polymerisiert, eine Stickstoffspülung unterbleibt und die eingesetzten Mengen sind wie folgt

Vorlage: 113,4 g Maleinsäureanhydrid, 248,8 g demineralisiertes Wasser, 166,7 g 50%ige Natronlauge, 6,3 mg Eisen(II)ammoniumsulfat

Lösung I: 34,9 g Vinylacetat, 45,0 g demineralisiertes Wasser, 145,8 g Acrylsäure

Lösung II: 33,6 g 35%iges Wasserstoffperoxid, 232 g demineralisiertes Wasser.

Auf eine Stickstoffbegasung wird verzichtet.

Nach dem Ende der Dosierung von Lösung II, hat sich ein Druck von 2,6 bar eingestellt. Die weitere Aufarbeitung des Produktes verläuft analog zu dem Beispiel 6.

Das Polymerisat hat eine Trocksubstanz von 36,6% und ein Molekulargewicht von  $M_w = 21.480$ .

5

#### Beispiel 10

In einem 2-l-Polymerisationsgefäß aus Glas werden 313,2 g demineralisiertes Wasser, 114,8 g Maleinsäureanhydrid und 168,5 g 50%ige Natronlauge bei 65°C unter Rührung miteinander gelöst und dann mit 35,4 g Vinylacetat versetzt.

10

Anschließend werden 3 Lösungen innerhalb von 2,5 Stunden bei 65°C in den Reaktor dosiert:

Lösung I: 146,5 g Acrylsäure, 180 g demineralisiertes Wasser

Lösung II: 22,3 g Natriumperoxodisulfat, 141,4 g demineralisiertes Wasser

Lösung III: 4,3 g Natriumdisulfat, 100,6 g demineralisiertes Wasser.

15

Nach dem Zudosieren wird die Temperatur noch 1 Stunde gehalten und eine weitere Stunde bei 90°C. Im Anschluß daran erfolgt die Verseifung und Neutralisation des Produktes analog zu dem Beispiel 1.

Das Polymerisat hat eine Trocksubstanz von 31,4% und eine Viskosität von 670 mPa·s, das Molekulargewicht beträgt  $M_w = 132.000$ .

20

#### Beispiel 11

Bis auf die eingesetzte Menge von 17,7 g Vinylacetat entspricht die Ausführung dieses Versuches der des Beispiels 10. Während der Polymerisation und Verseifung wurde kein Kohlendioxid freigesetzt.

Das Endprodukt hat einen Trocksubstanzgehalt von 30,7% und eine Viskosität von 295 mPa·s.

25

#### Beispiel 12

In einem Polymerisationsansatz entsprechend der Versuchsdurchführung des Beispiels 1 werden die folgenden Substanzen vorgelegt bzw. dosiert:

30

Vorlage: 63,8 g Maleinsäureanhydrid, 260 g demineralisiertes Wasser, 52 g 50%ige Natronlauge, 3,5 mg Eisens(II)ammoniumsulfat

Lösung I: 81,4 g Acrylsäure, 22 g demineralisiertes Wasser, 45,1 g 50%ige Natronlauge, 42,1 g Vinylacetat

Lösung II: 18,7 g 35%iges Wasserstoffperoxid, 128,4 g demineralisiertes Wasser.

Nach dem Ende der Dosierung von Lösung II wird bei 85°C 1 Stunde nachgerührt und mit einem Wasserabscheider werden 10,1 g Wasser und 2,7 g Vinylacetat abdestilliert. Die weitere Aufarbeitung der Polymerisate erfolgt wie im Beispiel 1 beschrieben.

35

Das Endprodukt hat einen Trocksubstanzgehalt von 30,3% und eine Viskosität von 45 mPa·s, das Molekulargewicht beträgt  $M_w = 11.160$ .

40

#### Beispiel 13

Hier wird das Beispiel 6 mit folgenden Änderungen wiederholt:

Lösung I besteht aus 124 g Acrylsäure, 30 g demineralisiertem Wasser, 55,1 g 50%iger Natronlauge und 117,37 g Vinylacetat. Eine Stickstoffspülung erfolgt nicht.

45

Am Ende der Dosierung von Lösung II ist der Reaktorinnendruck auf 4,7 bar angestiegen. Die Trocksubstanz beträgt 36,7%, das Molekulargewicht beträgt  $M_w = 17.275$ .

#### Beispiel 14

Hier wird entsprechend Beispiel 6 in einem Druckreaktor bei 90°C polymerisiert, eine Stickstoffspülung unterbleibt, die eingesetzten Mengen sind wie folgt:

50

Vorlage: 220 g demineralisiertes Wasser, 127,9 g 50%ige Natronlauge, 87,1 g Maleinsäureanhydrid

Lösung I: 166,4 g Acrylsäure, 80 g demineralisiertes Wasser, 73,9 g 50%ige Natronlauge, 30,6 g Vinylacetat

Lösung II: 210 g demineralisiertes Wasser, 33,7 g 35%iges Wasserstoffperoxid, 2 g Natriumperoxodisulfat.

55

Nach dem Ende der Dosierung von Lösung II hat sich ein Druck von 1,7 bar aufgebaut. Die weitere Aufarbeitung des Produktes verläuft analog dem Beispiel 6. Das Polymerisat hat eine Trocksubstanz von 34,7% und eine Viskosität von 320 mPa·s.

#### Vergleichsbeispiel 1

60

In diesem Vergleichsbeispiel wird die Herstellung eines verseiften Terpolymers aus Maleinsäureanhydrid, Acrylsäure und Vinylacetat nach dem Verfahren der EP 0 497 611 A1 beschrieben. Die Monomierzusammensetzung entspricht der des erfindungsgemäßen Beispiels 1.

In einem gerührten Polymerisationsreaktor werden 225 g Methylethylketon mit Stickstoff ausgeblasen, auf 80°C erwärmt und mit 0,45 g t-Butylperoxypivalat (75%ig) versetzt. Dann werden über 2 Stunden 3 Lösungen dosiert.

65

Lösung I: 42,1 g Vinylacetat, 63,8 g Maleinsäureanhydrid, 81,4 g Acrylsäure

Lösung II: 7 g t-Butyriperoxyvalat, 9 g Methylethylketon  
 Lösung III: 4,1 g Mercaptoessigsäure, 9 g Methylethylketon.

Nach Dosierende wird noch 1 Stunde bei 80°C nachgerührt und dann Methylethylketon abdestilliert.

- In einer zweiten Verfahrensstufe werden 10 g des entstandenen Polymers in 40 g Wasser und 10,3 g 50%iger Natronlauge über Nacht am Rückfluß gekocht und danach mit Eisessig auf pH 7 eingestellt. Anschließend wird die Lösung in 400 ml Äthanol langsam eingetropft, wobei das Polymer ausfällt. Man wäscht mit Äthanol nach und trocknet das Polymer.

#### Vergleichsbeispiel 2

- Vergleichsbeispiel 2 beschreibt die Herstellung eines Maleinsäure/Vinylalkohol-Copolymers, dessen Verwendung in Waschmittelformulierungen in GB 1,284,815 empfohlen wird. Es zeigt, daß die für Waschmittel wichtige Kenngröße, das Calciumcarbonat-Dispergiervermögen solcher Polymerisate ebenfalls wesentlich schlechter ist, als bei den erfindungsgemäßen Terpolymeren.

- In einem Polymerisationsreaktor werden 330 g demineralisiertes Wasser, 98 g Maleinsäureanhydrid und 80 g 50%ige Natronlauge miteinander bei 80°C gelöst und mit Stickstoff ausgeblasen. Man kühlt auf 65°C ab, gibt 68,9 g Vinylacetat dazu und dosiert innerhalb von 2,5 Stunden zwei Lösungen in den Reaktor. Lösung I besteht aus 36,8 g Natriumpersulfat, gelöst in 70 g demin. Wasser und Lösung II aus 7,0 g Natriumdisulfit und 30 g demin. Wasser. Nach dem Ende der Dosierung wird die Temperatur innerhalb von 2,5 Stunden auf 88°C erhöht, dann erfolgt die Verseifung der Acetatgruppen mit Natronlauge bei pH 11 unter Rückflußbedingungen innerhalb einer Stunde mit anschließender Neutralisation mit Salzsäure. Das Endprodukt hat einen Trockensubstanzgehalt von 36,1%, einen pH-Wert von 7,3 und eine Viskosität von 49 mPa·s.

#### Biologische Abbaubarkeit

- Zur Beurteilung der biologischen Abbaubarkeit wurde der modifizierte STURM-Test (OECD-Guideline No. 301 B) herangezogen, bei dem die während des Abbaus entstehende Menge an Kohlendioxid gemessen wird.

Aus der folgenden Tabelle geht die gute Abbaubarkeit der erfindungsgemäßen Polymerisate im Testzeitraum von 28 Tagen deutlich hervor.

30

Prüfdauer	% biologischer Abbau	
	Beispiel 1	Beispiel 2
30 Min.	1	1
7 Tage	5	6
12 Tage	30	11
17 Tage	66	45
21 Tage	71	46
28 Tage	84	88

45

#### Anwendungstechnische Beispiele

##### Herstellung von Leder

- Die Eignung der erfindungsgemäßen Polymerisate für die Lederherstellung wird im folgenden am Beispiel der Nachgerbung von Oberleder gezeigt. Als Beurteilungskriterien werden die Weichheit des Leders, die Narbenfestigkeit und die Fülle herangezogen. Im Vergleich zu einem handelsüblichen Nachgerbmittel auf Basis Polyacrylsäure wurde das Polymerisat nach Beispiel 1 mit folgendem Ergebnis getestet:

55

60

65

	Polymer gemäß Beispiel 1	Handelsübliches Polymerisat	
Weichheit*	3 - 4	3 - 4	5
Narbenfestigkeit*	3	2 - 3	
Fülle	2,1 mm	2,0 - 2,1 mm	10

\* Die Bewertungsrangfolge ist 1 - 6, wobei 1 die beste Bewertung darstellt.

15

#### Bestimmung der Calciumcarbonat-Dispergierfähigkeit

Ein wesentliches Eigenschaftsmerkmal von Cobuildern in Wasch- und Reinigungsmitteln ist die Fähigkeit zur Verhinderung schwerlöslicher Niederschläge von Erdalkali- oder Schwermetallsalzen, die z. B. Inkrustationen auf Wäschestücken hervorrufen. Für die Bestimmung der Calciumcarbonat-Dispergierfähigkeit (CCDK) [nach Richter Winkler in Tenside Surfactants Detergents 24 (1987) S. 213—216] wurde wie folgt vorgegangen:

1 g Produkt wird in 100 ml Wasser dest. gelöst und mit 10 ml 10%iger Natriumcarbonat-Lösung versetzt. Mit Natronlauge wird ein pH-Wert von 11 eingestellt und mit 0,25 ml Calciumacetat-Lösung bis zum Auftreten einer ersten dauerhaften Trübung titriert. Die Angabe der CCDK erfolgt in mg CaCO<sub>3</sub>/g Trockensubstanz

Beispiel Nr.	CCDK [mg CaCO <sub>3</sub> /g T. S.]	
1	273	30
2	239	
3	248	
4	216	
5	220	35
6	228	
7	244	
8	201	
9	238	40
10	277	
11	275	
12	196	
13	212	
14	236	45
Vergleichsbeispiel 1	135	
Vergleichsbeispiel 2	129	
Handelsprodukt auf Basis Maleinsäure/Acrylsäure)	258	50

Anhand der Vergleichsbeispiele wird gezeigt, daß Polymerisate sowohl hergestellt nach der EP 0 497 611 A1 als auch bekannte Copolymerisate ein schlechteres CaCO<sub>3</sub>-Dispergiervermögen haben als erfindungsgemäße Produkte.

55

#### Bestimmung der Beständigkeit gegenüber hartem Wasser

Zu einem Prüfwasser von 33,6 dH (reine Calciumhärte) wird eine bestimmte Menge 10%iger Polymer-Lösung gegeben, 5 Minuten auf einer Heizplatte gekocht und anschließend optisch bezüglich Klarheit, Opaleszenz und Trübung beurteilt. Durch Variation der Menge an Copolymer wird die Konzentration an Gramm Produkt (Trockensubstanz) pro Liter Hartwasser ermittelt, bei der nach vorhergehender Trübung/Opaleszenz erstmals eine klare Lösung auftritt.

60

Die Ergebnisse machen deutlich, daß mit den erfindungsgemäßen Polymerisaten eine wirksame Inhibierung von Kesselstein oder ähnlichen Ablagerungen erreicht bzw. Ausfällungen von Bestandteilen des Hartwassers verhindert werden kann.

65

	Produkt Beispiel	Hartwasserbeständigkeit klar bei (g T. S/l)
	1	1,5
5	2	1,5–2,0
	3	2,0–2,5
	5	2,0
	Lavoral S 312 (Handelsprodukt der Chemischen Fabrik Stockhausen GmbH auf Basis Polyacrylsäure)	1,5–2,0
10	Handelsprodukt auf Basis Maleinsäure/Acrylsäure-Copolymer	2,0
	Waschversuche	

Die Waschwirkung der erfindungsgemäßen Polymerisate wurde unter Verwendung eines Baumwollgewebes überprüft. Die Polymerisate wurden als Komponente in einer phosphatfreien Waschrezeptur im Waschversuch mit diesen Testgeweben eingesetzt. Zur Auswertung wurde der Aschegehalt der Testgewebe nach 10 Waschzyklen bestimmt und in Relation zum Aschegehalt von Testgeweben aus Waschversuchen ohne Polymerisatzusatz gesetzt. Der Quotient aus der aus Polymerzusatz reduzierten Asche zu dem Aschegehalt ohne Polymerisatzusatz ist ein Maß für die inkrustationsinhibierende Wirkung des Polymers. Zu Vergleichszwecken wurde ein handelsübliches Copolymerisat aus 70% Acrylsäure und 30% Maleinsäure herangezogen. Die Waschrezeptur war wie folgt aufgebaut:

- 25 – 7,0% LAS
- 2,0% ethoxylierter C13/15-Alkohol (7 Mol EO)
- 2,0% Seite
- 3,0% Natriumsilikan
- 27,0% Zeolith A
- 30 – 1,0% Carboxymethylcellulose
- 10,0% Natriumcarbonat
- 18,0% Natriumsulfat
- 20,0% Natriumperborat
- 4,0% Polymerisat (Beispiel 1 bzw. Handelsprodukt) Trockensubstanz
- 35 – 3,0% Wasser

#### Polymerisat                      Inkrustationsinhibierung \*

40	Beispiel 1	0,51
	Handelsprodukt	0,49

- 45 \* Der Bewertungsbereich liegt bei: 0 - 1,  
1,0 bedeutet eine völlige Verhinderung der Inkrustation  
(Ascheablagerung) auf dem Gewebe,  
50 0 bedeutet keine Aschereduktion durch den Polymerisatzusatz

Das Ergebnis der Waschversuche zeigt, daß die erfindungsgemäßen Polymerisate in den phosphatfreien Waschmitteln eine gute inkrustationsinhibierende Wirkung zeigen und somit mit der Wirkung des handelsüblichen Polymeren vergleichbar bzw. besser sind.

#### Patentansprüche

- 60 1. Biologisch abbaubare, für Wasch- und Reinigungsmittel geeignete Polymere aus polymerisierten monoethylenisch ungesättigten Dicarbonsäuren und/oder deren Salzen, polymerisierten monoethylenisch ungesättigten Monocarbonsäuren und/oder deren Salzen und polymerisierten monoethylenisch ungesättigten Monomeren, die nach Hydrolyse oder Verseifung zu Monomereinheiten mit einer oder mehreren an der C-C-Kette kovalent gebundenen Hydroxylgruppen umgewandelt werden können und  
65 gegebenenfalls weiteren polymerisierten radikalisch copolymerisierbaren Monomeren, dadurch gekennzeichnet, daß sie durch radikalische Polymerisation und Hydrolyse oder Verseifung in wäbrigem Medium gebildet werden und eine biologische Abbaurate von  $\geq 60\%$  (BOD) nach 28 Tagen

aufweisen.

2. Biologisch abbaubare, für Wasch- und Reinigungsmittel geeignete Polymere nach Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, daß sie aus

- a) 10–70 Gew% monoethylenisch ungesättigten C<sub>4</sub>–8-Dicarbonsäuren bzw. deren Salzen
- b) 20–85 Gew% monoethylenisch ungesättigten C<sub>3</sub>–10-Monocarbonsäuren bzw. deren Salzen
- c) 1–50 Gew% einfach ungesättigten Monomeren, die nach Hydrolyse oder Verseifung zu Monomereinheiten mit einer oder mehreren an der C-C-Kette kovalent gebundenen Hydroxylgruppen umgewandelt werden können und
- d) 0–10 Gew% weiteren, radikalisch copolymerisierbaren Monomeren aufgebaut sind,

wobei die Summe der Monomeren von a) bis d) 100 Gew% beträgt.

3. Biologisch abbaubare, für Wasch- und Reinigungsmittel geeignete Polymere nach Anspruch 1 und 2 dadurch gekennzeichnet, daß sie aus

- a) vorzugsweise 20–60 Gew%, besonders bevorzugt 25–55 Gew% monoethylenisch ungesättigten C<sub>4</sub>–8-Dicarbonsäuren bzw. deren Salzen
- b) vorzugsweise 25–60 Gew%, besonders bevorzugt 30–60 Gew% monoethylenisch ungesättigten C<sub>3</sub>–10-Monocarbonsäuren bzw. deren Salzen
- c) vorzugsweise 4–40 Gew%, besonders bevorzugt 8–30 Gew% einfach ungesättigten Monomeren, die nach Hydrolyse oder Verseifung zu Monomereinheiten mit einer oder mehreren an der C-C-Kette kovalent gebundenen Hydroxylgruppen umgewandelt werden können und
- d) 0–10 Gew% weiteren, radikalisch copolymerisierbaren Monomeren aufgebaut sind,

wobei die Summe der Monomeren von a) bis d) 100 Gew% beträgt.

4. Biologisch abbaubare, für Wasch- und Reinigungsmittel geeignete Polymere nach den Ansprüchen 1–3 dadurch gekennzeichnet, daß sie als Monomerenkomponente a) Maleinsäure, Itaconsäure, und Fumarsäure bzw. deren Salze, als Monomerenkomponente b) Acryl- oder Methacrylsäure bzw. deren Salze und als Monomerenkomponente c) Vinylacetat, Vinylpropionat und/oder Methylvinylether enthalten.

5. Biologisch abbaubare, für Wasch- und Reinigungsmittel geeignete Polymere nach den Ansprüchen 1–4, dadurch gekennzeichnet, daß sie durch radikalische Polymerisation und Hydrolyse oder Verseifung in wäßrigem Medium gebildet werden und eine biologische Abbaurate von  $\geq 80\%$  (BOD) nach 28 Tagen aufweisen.

6. Verfahren zur Herstellung von biologisch abbaubaren, für Wasch- und Reinigungsmittel geeigneten Polymeren aus monoethylenisch ungesättigten Dicarbonsäuren und/oder deren Salzen und/oder Dicarbonsäureanhydriden monoethylenisch ungesättigten Monocarbonsäuren und/oder deren Salzen und monoethylenisch ungesättigten Monomeren, die nach Hydrolyse oder Verseifung zu Monomereinheiten mit einer oder mehreren an der C-C-Kette kovalent gebundenen Hydroxylgruppen umgewandelt werden können und gegebenenfalls weiteren radikalisch copolymerisierbaren Monomeren dadurch gekennzeichnet, daß sie durch radikalische Polymerisation und Hydrolyse oder Verseifung in wäßrigem Medium gebildet werden und eine biologische Abbaurate von  $\geq 60\%$  (BOD) nach 28 Tagen aufweisen.

7. Verfahren zur Herstellung von biologisch abbaubaren, für Wasch- und Reinigungsmittel geeigneten Polymeren nach den Ansprüchen 6 und 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerisation in wäßriger Lösung bei 40–180°C, vorzugsweise bei 60–120°C durchgeführt wird.

8. Verfahren zur Herstellung von biologisch abbaubaren, für Wasch- und Reinigungsmittel geeigneten Polymeren nach den Ansprüchen 6 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Dicarbonsäuren, Dicarbonsäureanhydride und mindestens eine Teilmenge des hydrolysierbaren bzw. verseifbaren Monomeren gemeinsam im Reaktionsgefäß vorgelegt und die verbleibenden Monomeren während der Polymerisation zugerügt werden und die Polymerisation ggf. im geschlossenen Polymerisationsreaktor durchgeführt wird.

9. Verfahren zur Herstellung von biologisch abbaubaren, für Wasch- und Reinigungsmittel geeigneten Polymeren nach den Ansprüchen 6 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß das Dicarbonsäureanhydrid vor der Polymerisation hydrolysiert und mindestens teilweise neutralisiert wird.

10. Verfahren zur Herstellung von biologisch abbaubaren, für Wasch- und Reinigungsmittel geeigneten Polymeren nach den Ansprüchen 6 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß als Monomerenkomponente a) Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Itaconsäure, Itaconsäureanhydrid und Fumarsäure bzw. deren Salze, als Monomerenkomponente b) Acryl- oder Methacrylsäure bzw. deren Salze und als Monomerenkomponente c) Vinylacetat, Vinylpropionat und/oder Methylvinylether verwendet werden.

11. Verwendung der Polymerisate nach den Ansprüchen 1–10 als Zusatz bzw. Cobuilder in Waschmitteln.

12. Verwendung der Polymerisate nach den Ansprüchen 1–10 als Zusatz zu Reinigungsmitteln.

13. Verwendung der Polymerisate nach den Ansprüchen 1–10 bei der Vorbehandlung von Baumwolle, insbesondere beim Abkochen, Beuchen und Bleichen.

14. Verwendung der Polymerisate nach den Ansprüchen 1–10 als Bleichstabilisatoren.

15. Verwendung der Polymerisate nach den Ansprüchen 1–10 als Zusatz bzw. Waschhilfsmittel bei Färbereiprozessen.

16. Verwendung der Polymerisate nach den Ansprüchen 1–10 als Hilfsmittel beim Textildruck.

17. Verwendung der Polymerisate nach den Ansprüchen 1–10 als Zusatz in Textilfaserschichten.

18. Verwendung der Polymerisate nach den Ansprüchen 1–10 als Hilfsmittel bei der Lederherstellung.

19. Verwendung der Polymerisate nach den Ansprüchen 1–10 als Hilfsmittel bei der Lederherstellung beim Weichen, Äschern, insbesondere in Waschprozessen nach dem Äschern und insbesondere bei der Entkalkung und bei der CO<sub>2</sub>-Entkalkung.

20. Verwendung der Polymerisate nach den Ansprüchen 1–10 als Zusatz beim Vorgerben, Gerben und bei der Nachgerbung.

21. Verwendung der Polymerisate nach den Ansprüchen 1—10 zur Inhibierung der Wasserhärte und als Belagsverhinderer.

22. Verwendung der Polymerisate nach den Ansprüchen 1—10 als Dispergiermittel.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65